

DOCKET NO.: 268261US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Ulrike HEES, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/10632

INTERNATIONAL FILING DATE: September 24, 2003

FOR: PRETREATMENT LIQUOR FOR PREPARING TEXTILE SUBSTRATES FOR INKJET PRINTING

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

**COUNTRY**  
Germany

**APPLICATION NO**  
102 44 998.8

**DAY/MONTH/YEAR**  
26 September 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/10632. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423  
Corwin P. Umbach, Ph.D.  
Registration No. 40,211

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

EPO3/10632



REC'D 04 NOV 2003  
WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 44 998.8  
**Anmeldetag:** 26. September 2002  
**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE  
**Bezeichnung:** Vorbehandlungsflotte zur Vorbereitung  
von textilen Substraten für den Ink-Jet-Druck  
**IPC:** D 06 P, D 06 M

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 31. Juli 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Slech

BASF Aktiengesellschaft

26. September 2002

B02/0590 IB/XS/vo

5

---

## **Vorbehandlungsflotte zur Vorbereitung von textilen Substraten für den Ink-Jet-Druck**

---

10 Die Erfindung betrifft wässrige Vorbehandlungsflotten zur Vorbereitung von textilen Substraten für den Ink-Jet-Druck.

15 Es ist bekannt, textile Materialien, die nach dem Ink-Jet-Druckverfahren bedruckt werden sollen, zur Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften der bedruckten Textilien mit einer Vorbehandlungsflotte zu behandeln. Durch diese Vorbehandlung soll der Stand der Tinten auf dem textilen Substrat verbessert, eine höhere Farbstärke sowie eine bessere Fixierung der Tinten auf dem Substrat erreicht werden. Angestrebt werden deutlich schärfere Konturen (verbesserte Definition) der Drucke auf dem Substrat, um höhere Auflösungen (höhere dpi) der Drucke zu realisieren.

20

Drucke mit Pigmenttinten lassen sich prinzipiell auf allen textilen Flächegebilden durchführen. Zahlreiche Patentveröffentlichungen beschreiben die Verwendung von kationischen Substanzen oder Verdickern zur Verbesserung des Tintenstandes beim Ink-Jet-Druck mit Reaktivfarbstoffen auf Baumwolle oder anderen cellulosehaltigen Fasern.

EP-A 0 928 841 beschreibt die Verwendung von natürlichen Verdickern und zweiwertigen Metallsalzen beim Drucken von Direktfarbstoffen und Pigmenten auf Seide. Polyquaternäre oder polykationische Verbindungen sowie Dispersionsfarbstoffe sind nicht erwähnt.

30

WO 99/33669 offenbart die Vorbehandlung eines zu bedruckenden Textils mit kationischen Verbindungen zur Verbesserung des Tintenstandes von Dispersionsfarbstoff-Tinten, wobei nur niedermolekulare kationische Verbindungen genannt werden. Polyquaternäre oder polykationische Verbindungen werden nicht erwähnt.

35

US 6,001,137 beschreibt die Verwendung von polykationischen Verbindungen auf Basis von Epichlorhydrin- Copolymeren zur Verbesserung der Fixierung. Eine Verbesserung des Tintenstandes ist nicht beschrieben.

- 5 WO 00/03081 beschreibt eine Vorbehandlung von Textilien mit Textilbindemittel und Melaminvernetzern für den Ink-Jet-Druck mit Pigmenten. Die Vorbehandlung resultiert in guten Echtheiten der Drucke. Eine Verbesserung des Druckbildes durch besseren Tintenstand und die Verwendung von kationischen Verbindungen ist nicht erwähnt.
- 10 JP 62231787 beschreibt die Verwendung von zweiwertigen anorganischen Metallsalzen und/oder kationischen Verbindungen und Vernetzern zur Vorbereitung von Textil für den Ink-Jet-Druck mit Pigmenten. Der Vernetzer führt zur Vernetzung mit einem Binder, der in der Tinte enthalten ist. Die Verwendung von polykationischen Verbindungen ist nicht erwähnt, auch nicht die Verwendung von Polyethylenglycolderivaten oder anderen
- 15 Verdickern.

WO 2000/056972 beschreibt die Verwendung von kationischen Polymeren und Copolymeren sowie von Polymerlatices als Bindemittel für die Vorbehandlung textiler Substrate für den Ink-Jet-Druck.

- 20 Nachteilig an den Verfahren des Standes der Technik ist eine häufig nicht ausreichende Definition des Druckbildes auf dem textilen Substrat. Dies wird durch das Verlaufen der Tinten auf dem Substrat verursacht.

- Aufgabe der Erfindung ist es, Vorbehandlungsflotten zur Vorbereitung von textilen Substraten für den Ink-Jet-Druck bereitzustellen, welche einen verbesserten Tintenstand auf den bedruckten textilen Substraten ergeben. Aufgabe der Erfindung ist es insbesondere, den Tintenstand bei mit Pigmenttinten bedruckten cellulosehaltigen textilen Substraten und bei mit Dispersionsfarbstofftinten bedruckten textilen Substraten aus Polyesterfaser zu
- 30 verbessern. Aufgabe der Erfindung ist ferner, für den Druck mit Dispersionsfarbstofftinten die Fixierung zu verbessern und so eine erhöhte Brillanz und Farbstärke der Drucke zu ermöglichen.

- Gelöst wird die Aufgabe durch eine wässrige Vorbehandlungsflotte zur Vorbereitung von
- 35 textilen Substraten für den Ink-Jet-Druck enthaltend

- (A) eine oder mehrere polykationische Verbindungen,
- (B) einen oder mehrere Verdicker,
- (C) gegebenenfalls übliche Additive
- (D) Wasser.

5

Als Komponente (A) enthalten die erfindungsgemäßen wässrigen Vorbehandlungsflotten eine oder mehrere polykationische Verbindungen.

10

Geeignete polykationische Verbindungen sind beispielsweise kationische Homopolymere oder Copolymere von Diallyldialkylammonium-Monomeren, wie Diallyldimethylammoniumchlorid, kationische Acrylate und Acrylamide wie Acryloxyethyltrimethylammoniumchlorid oder Acrylamidoethyltrimethylammoniumchlorid, quaternäre Vinylpyridine wie Methylvinylpyridinchlorid, Polyalkylaminpolymere und -copolymere, ferner Polyallylaminhydrochlorid, 15 Allylaminhydrochlorid-Diallylaminhydrochlorid-Copolymer, N-Vinylacrylamidinhydrochlorid-Acrylamid-Copolymer, Dialkylamin-Epichlorohydrin-Polymer, Polyamid-Polyamin-Epichlorohydrin-Polymer, Dicyandiamid-Formaldehyd-Polykondensat, Polyethylenpolyamin-Dicyandiamid-Polykondensat, Polyethyleniminhydrochlorid, Poly(meth)acryloyloxyalkyldialkylaminhydrochlorid, (Meth)acryloyloxyalkyldialkylaminhydrochlorid-Acrylamid-Copolymer und 20 Poly(meth)acryloyloxyalkyltrialkylammoniumchlorid.

Bevorzugte polykationische Verbindungen (A) sind Homo- oder Copolymere von Diallyldialkylammonium-Monomeren, wie Polydiallyldimethylammoniumchlorid (polyDADMAC), Polydiallyldiethylammoniumchlorid (polyDADEAC), Polydiallyldimethylammoniumbromide (polyDADMAB), Polydiallyldiethylammoniumbromid (polyDADEAB), besonders bevorzugt sind Polymere oder Copolymere von Diallyldimethylammoniumchlorid, insbesondere bevorzugt ist Diallyldimethylammoniumchlorid-Homopolymer (polyDADMAC).

30

Copolymere der genannten Monomere können als Comonomere auch nichtionische Monomere, beispielsweise Vinylpyrrolidon, (teilverseiftes) Vinylacetat oder Hydroxy(meth)acrylat enthalten.

35

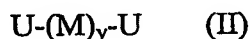
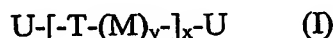
Verfahren zur Herstellung der Diallyldialkylammoniumhomo- oder -copolymere sind beispielsweise in US 4,742,134, US 5,283,306 und EP-A 0 264 710 beschrieben.

In einer Ausführungsform der Erfindung enthalten die wässrigen Vorbehandlungsflotten Polymere oder Copolymere von Diallyldialkylammonium-Monomeren, bevorzugt Polymere oder Copolymere von Diallyldimethylammoniumchlorid, besonders bevorzugt Diallyldimethylammoniumchlorid-Homopolymer, als polykationische Verbindungen (A),  
 5 und einen oder mehrere Verdicker (B).

Als Komponente (B) enthalten die erfindungsgemäßen wässrigen Vorbehandlungsflotten einen oder mehrere Verdicker.

10 Geeignete Verdicker (B) sind natürliche Verdicker wie Alginat, Polysaccharide, Stärke, Carboxymethylcellulose, Guakernmehl sowie deren Derivate, und synthetische Verdicker wie gegebenenfalls Acrylsäurehomo- und -copolymere.

Bevorzugte Verdicker (B) sind Assoziativverdicker der allgemeinen Formel (I), (II)  
 15 und/oder (III)



20



Darin bedeuten

(M)<sub>y</sub> eine von Polyalkylenether abgeleitete Einheit, wobei M eine einzelne Alkylenether-Einheit bedeutet und y von 1 bis 100 000, bevorzugt 10 bis 10 000 sein kann,

T, gleich oder verschieden, eine von einem Diisocyanat abgeleitete Einheit,

x eine Zahl von im Mittel 1 bis 500, vorzugsweise 1 bis 2, besonders bevorzugt ca. 1.

U, gleich oder verschieden, eine von aliphatischen oder aromatischen Alkoholen, alkoxylierten Alkoholen, Thiolen, Aminen oder Carbonsäuren abgeleitete Einheit mit

30 mindestens 4 C-Atomen, bevorzugt mindestens 6 C-Atomen.

In einer Ausführungsform der Erfindung enthalten die wässrigen Vorbehandlungsflotten eine oder mehrere polykationische Verbindungen (A) und einen oder mehrere Assoziativverdicker der allgemeinen Formel (I) und/oder (II).

35

Assoziativverdicker der allgemeinen Formel (I) sind erhältlich durch Umsetzung von

- (i) Polyetherdiolen,  
(ii) Diisocyanaten und  
(iii) Verbindungen der allgemeinen Formel R-OH, R-SH, R-NH<sub>2</sub>, RR'NH oder R-COOH, wobei R ein hydrophober aliphatischer oder aromatischer Rest mit mindestens 4 C-Atomen ist und R-OH auch alkoxyliert sein kann, sowie weiteren zur Ausbildung einer Urethan-, Thiourethan- oder Harnstoffbindung befähigten Derivaten dieser Verbindungen.

10 Polyetherdiole (i) im Sinne der vorliegenden Erfindungen sind Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Polytetrahydrofuran, aber auch Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder Butylenoxid oder Terpolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, wobei die Copolymere als Blockcopolymere oder statistische Copolymere beziehungsweise Terpolymere vorliegen können.

15

Geeignete Diisocyanate (ii) sind Diisocyanate mit NCO-Gruppen gleicher oder verschiedener Reaktivität. Beispiele für Diisocyanate mit NCO-Gruppen gleicher Reaktivität sind aromatische oder aliphatische Diisocyanate, bevorzugt sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI),  
20 Octamethylendiisocyanat, Decamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Tetradecamethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Tetramethylhexandiisocyanat, 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat) und 2,4- und 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan, wobei Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat besonders bevorzugt sind. Ein weiteres besonders bevorzugtes Diisocyanat ist m-Tetramethylxyloldiisocyanat (TMXDI).

Bevorzugte Diisocyanate mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität sind die leicht und billig verfügbaren Isocyanate wie beispielsweise 2,4-Tolylendiisocyanat (2,4-TDI),  
30 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI), Triisocyanatotoluol als Vertreter für aromatische Diisocyanate oder aliphatische Diisocyanate, wie 2-Butyl-2-ethylpentamethylendiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, 2,4,4- oder 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, 2,4'-Methylenbis(cyclohexyl)diisocyanat und 4-Methylcyclohexan-1,3-diisocyanat (H-TDI).

35

Weitere Beispiele von Isocyanaten mit Gruppen unterschiedlicher Reaktivität sind 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenyl-diisocyanat, Tolidindiisocyanat und 2,6-Toluylendiisocyanat.

- 5 Natürlich kann man auch Mischungen von mindestens zwei der vorstehend genannten Isocyanate verwenden.

- 10 In gewissem Umfang können neben Diisocyanaten auch Polyisocyanate eingesetzt werden, beispielsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Di- und Polyisocyanat. Geeignete Polyisocyanate sind beispielsweise Biurete und Allophanate von HDI oder TDI.

Ganz besonders bevorzugte Diisocyanate sind HDI, IPDI, MDI und TDI.

- 15 Das Verhältnis Polyetherdiole (i) zu Diisocyanaten (ii) beträgt im allgemeinen von 0,3 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise ca. 0,5 : 1.

Die Umsetzung der Diisocyanate mit den Polyetherdiolen erfolgt üblicherweise unter Zugabe eines Katalysators durchgeführt werden.

20

Die Katalysatoren werden vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Man kann die Umsetzung in einem Lösemittel durchführen, wobei als Lösemittel prinzipiell alle Lösemittel geeignet sind, die weder mit dem Polyurethan noch mit dem Polyetherderivat reagieren.

30

Geeignete Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate und den Hydroxylgruppen der Polyetherdiole beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)ethanol, Diazabicyclo(2,2,2)octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z.B. Eisen(III)acetylacetonat, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Dialkylderivate von Zinndialkylsalzen aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche.

35



- Die Synthese der Assoziativverdicker wird im Allgemeinen in Substanz oder in einem aprotischen Lösemittel durchgeführt, beispielsweise in Tetrahydrofuran, Diethylether, Diisopropylether, Chloroform, Dichlormethan, Di-n-butylether, Aceton, N-Methylpyrrolidon (NMP), Xylol, Toluol, Methylethylketon (MEK), Methylisobutylketon (MIBK) oder 1,4-Dioxan. Bevorzugte Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von -20°C bis zum Siedepunkt des eingesetzten Lösemittels. Die Reaktion wird im Allgemeinen drucklos durchgeführt, jedoch sind auch Reaktionen in Autoklaven bei bis zu 20 bar geeignet.
- 10 Durch Umsetzung der NCO-terminierten Produkte mit aliphatischen oder aromatischen Alkoholen, Thiolen, primären oder sekundären Aminen oder Carbonsäuren (ii) lassen sich aus den Umsetzungsprodukten der Komponenten (i) und (ii), die freie Isocyanatgruppen enthalten, hydrophobierte Produkte erhalten.
- 15 Geeignet sind insbesondere Alkohole und primäre oder sekundäre Amine mit
- C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylresten wie n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl oder n-Eicosyl;
  - 20 - C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylresten wie Phenyl,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 1-Anthracenyl, 2-Anthracenyl oder 9-Anthracenyl oder heteroaromatische Reste wie  $\alpha$ -Pyridyl,  $\beta$ -Pyridyl,  $\gamma$ -Pyridyl, N-Pyrryl,  $\beta$ -Pyrryl,  $\gamma$ -Pyrryl, Porphyrinyl, 2-Furanyl, 3-Furanyl, 2-Thiophenyl, 3-Thiophenyl, N-Pyrazolyl, N-Imidazolyl, N-Triazolyl, N-Oxazolyl, N-Indolyl, N-Carbazolyl, 2-Benzofuranyl, 2-Benzothiophenyl, N-Indazolyl, Benztriazolyl, 2-Chinolinyl, 3-Isochinolinyl oder  $\alpha$ -Phenanthrolinyl;
  - C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt
  - 30 Benzyl.
- Die Alkohole R-OH können auch mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid alkoxyliert sein, wobei sowohl Homo- als auch (Block)copolymere der genannten Alkylenoxide eingesetzt werden können, üblicherweise mit ca. 20 bis 500 Alkylenoxid-
- 35 Einheiten. Ferner können die Alkohole R-OH mit THF alkoxyliert sein.

Im allgemeinen wird die Verbindung (iii) bezüglich der freien Isocyanatgruppen zumindest stöchiometrisch, häufig jedoch in stöchiometrischem Überschuß, beispielsweise von 50 bis 100%, bezogen auf freie NCO-Gruppen, eingesetzt.

5 Die hydrophobe Gruppe R kann auch über eine Ester- oder Etherbrücke an das Polyetherdiol (ii) angeknüpft werden. Assoziativverdicker der allgemeinen Formel (II) sind somit erhältlich durch Umsetzung von

- (i) Polyetherdiolen mit
- 10 (iv) Verbindungen der allgemeinen Formel R-OH oder R-COOH, wobei R ein hydrophober aliphatischer oder aromatischer Rest mit mindestens 4 C-Atomen ist und die oben genannten Bedeutungen hat R-OH auch (wie oben ausgeführt) alkoxyliert sein kann, sowie weiteren zur Ausbildung einer Ether- oder Esterbindung befähigten Derivaten dieser Verbindungen.

15

Verbindungen der Formel (III) werden schließlich aus den Diisocyanaten (ii) und den Verbindungen (iii) erhalten, ohne dass Polyetherdiole (i) zugegen sind. Dabei können die Verbindungen (iii) in stöchiometrischem Überschuss eingesetzt werden.

20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen wässrigen Vorbehandlungsflotten Polymere oder Copolymere von Diallyldialkylammonium-Monomeren, insbesondere Diallyldimethylammoniumchlorid-Homopolymer, als polykationische Verbindungen (A) und einen oder mehrere Assoziativverdicker der Formel (I) und/oder (II) als Verdicker (B).

Neben den Komponenten (A) und (B) können die erfindungsgemäßen wässrigen Behandlungsflotten als Komponente (C) übliche Additive enthalten. Übliche Additive sind beispielsweise Entschäumer, Emulgatoren, Lösemittel, Biozide, Entlüfter und Netzmittel.

- 30 Die erfindungsgemäßen wässrigen Behandlungsflotten enthalten üblicherweise
- (a) 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-% der polykationischen Verbindungen (A),
- (b) 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-% der Verdicker (B),
- (c) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-% übliche Additive (C), und
- 35 (d) Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%.

Überraschend ist insbesondere, dass mit den erfindungsgemäßen Vorbehandlungsflotten mit ein- und derselben Flotte sowohl die Eigenschaften von Baumwollgeweben als auch die von Polyestergeweben für das Bedrucken mit Pigmenttinten bzw. mit Dispersionsfarbstofftinten deutlich verbessert werden können. Baumwolle oder  
5 Baumwollmischgewebe werden üblicherweise mit Pigmenttinten, Polyestergewebe üblicherweise mit Dispersionsfarbstofftinten bedruckt. Außerdem wirkt sich die Vorbehandlung beim Drucken mit Dispersionsfarbstofftinten günstig auf die Fixierung aus, was brillantere wie auch dunklere (insbesondere Schwarz) Farben ermöglicht.

10 Überraschend ist ferner, dass der Griff der erfindungsgemäß vorbehandelten Substrate nicht verschlechtert wird.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Behandlungsmittel enthaltend die Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C), aus welchem durch Verdünnung mit Wasser die  
15 erfindungsgemäßen wässrigen Behandlungsflotten erhältlich sind.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Bedrucken von flächigen textilen Substraten nach dem Ink-Jet-Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die zu bedruckenden textilen Substrate mit den wässrigen Vorbehandlungsflotten  
20 vorbehandelt werden.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind auch die bedruckten textilen Substrate selbst.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Vorbehandlung textiler Substrate mit den erfindungsgemäßen wässrigen Vorbehandlungsflotten.

Der Prozess der Vorbehandlung für den Ink-Jet-Druck umfasst die Auftragung der Vorbehandlungsflotte und die anschließende Trocknung des imprägnierten textilen  
30 Substrats.

Die Auftragung der Vorbehandlungsflotte kann durch ein Ausziehverfahren oder durch ein kontinuierliches Verfahren mit Zwangsauftrag erfolgen.

35 Ausziehverfahren sind immer dann geeignet, wenn das Vorbehandlungsmittel eine deutliche Affinität zum Substrat aufweist. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn

Vorbehandlungsmittel und Substrat unterschiedliche Ionogenität aufweisen, beispielsweise das Vorbehandlungsmittel kationischer Natur und die Substrat-Faser anionischer Natur ist. Es gibt verschiedene Formen des Ausziehverfahrens, welche aus der Färberei prinzipiell bekannt sind. Beispielsweise kann das Textil aufgewickelt sein. Die Behandlungsflotte wird dabei unter Druck durch das aufgewickelte Textil gepresst, wobei die Behandlungsflotte von innen nach außen oder, in voll gefluteten Apparaten, auch von außen nach innen fließen kann. Um eine gleichmäßige Auftragung zu gewährleisten ist ein Wechsel der Fließrichtung der Behandlungsflotte von Vorteil. In einer anderen Ausführungsform liegt das Gewebe frei in der Vorbehandlungsflotte und wird mit dieser bewegt. In einer weiteren Ausführungsform kann das Textil auch durch ein stehendes Bad gezogen werden. Das Textil wird dabei bevorzugt mehrfach durch das Behandlungsbad gezogen, wobei sich die Bewegungsrichtung des Textils umkehren sollte. Hierdurch wird die Gleichmäßigkeit des Auftrags gefördert. Nähere Einzelheiten zu diesen Auftragsverfahren können der einschlägigen Literatur, beispielsweise Veredlung von Textilien, VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1. Auflage 1976, Seite 93 ff entnommen werden.

Geeignete kontinuierliche Verfahren zum Auftragen sind alle Verfahren, bei denen vollflächig oder bildmäßig das erfindungsgemäße Vorbehandlungsmittel aufgetragen werden kann. Insbesondere geeignet sind hierbei alle Druckverfahren sowie alle Verfahren, bei denen das Textil vollflächig mit dem Vorbehandlungsmittel getränkt wird. Der grundsätzliche Unterschied zu den Ausziehverfahren besteht darin, dass hier ein Zwangsauftrag realisiert wird. Die Vorbehandlungsflotte braucht für diese Verfahren keine Affinität zur Faser aufweisen.

Als Druckverfahren sind beispielsweise alle Siebdruckverfahren geeignet. Der Siebdruck ist ein wichtiges Verfahren, welches unter anderem bei der Herstellung bedruckter Stoffe eingesetzt wird. Im Siebdruck werden die "Druckfarben" mittels einer Rakel durch ein feines Netz gedrückt und auf das zu bedruckende Substrat übertragen. Das Netz kann hierbei aus synthetischen Fasern, wie in Flachfilmdruckanlagen, oder Metallen, wie in Rotationsdruckanlagen, hergestellt sein.

Aber auch Hochdruck, Tiefdruck oder Roleauxdruck als gängige textile Druckverfahren sind für die Auftragung der Vorbehandlungsflotte geeignet. Nähere Einzelheiten zu den einzelnen Druckverfahren findet man in der oben angegebenen Literaturstelle auf den Seiten 110 ff.

Neben Druckverfahren sind aber auch alle Techniken geeignet, bei denen das Textil vollfächig mit der Vorbehandlungsflotte getränkt wird. Beispielsweise geschieht dies in der Form, dass das Textil durch ein mit dem Vorbehandlungsmittel gefüllten Trog geführt wird und anschließend durch zwei Rollen auf eine definierte Flüssigkeitsaufnahme abgequetscht wird. Der Auftrag kann aber auch in der Form geschehen, dass das Textil durch einen mit der Vorbehandlungsflotte gefüllten Zwickel, gebildet aus zwei sich drehenden Rollen, geführt wird. Die Rollen pressen dabei gleichzeitig das Textilgut auf die gewünschte Flüssigkeitsaufnahme ab. Darüber hinaus gibt es noch vielfältige andere Anordnungsmöglichkeiten dieser sogenannten Foulard-Technologie, die ebenfalls alle für die Auftragung der Vorbehandlungsflotte geeignet sind.

Darüber hinaus können definierte Mengen der Vorbehandlungsflotte durch allgemein bekannten Sprüh- und Gießtechniken aufgetragen werden.

Im Anschluss an die Auftragung des Vorbehandlungsmittels wird das Textil getrocknet. Hierzu kann das imprägnierte Textil soweit erhitzt werden, dass das vorhandene Wasser abdampfen kann. Bevorzugt wird bei Temperaturen von 80 und 120 °C gearbeitet. Die benötigte Wärme kann in Form von erhitzter Luft als Wärmeüberträger eingebracht werden. Geeignet ist aber auch die Verwendung von Infrarotstrahlern oder Mikrowellenstrahlern. Vorzugsweise wird das Textil bei diesem Vorgang unter Spannung gehalten, um die Bildung von Falten zu vermeiden.

Als zu bedruckende textile Substrate, die erfindungsgemäß vorbehandelt werden, sind beispielsweise Fasern, Garne, Zwirne, Maschenware, Webware, Non-wovens und konfektionierte Ware aus Polyester, modifiziertem Polyester, Polyestermischgewebe, cellulosehaltige Materialien wie Baumwolle, Baumwollmischgewebe, Jute, Flachs, Hanf und Ramie, Viskose, Wolle, Seide, Polyamid, Polyamidmischgewebe, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyestermikrofasern und Glasfasergewebe geeignet.

Beim Ink-Jet-Verfahren werden die üblicherweise wässrigen Tinten in kleinen Tröpfchen direkt auf das Substrat gesprüht. Man unterscheidet dabei ein kontinuierliches Verfahren, bei dem die Tinte gleichmäßig durch eine Düse gepresst und durch ein elektrisches Feld, abhängig vom zu druckenden Muster, auf das Substrat gelenkt wird, und ein unterbrochenes Tintenstrahl- oder "Drop-on-Demand"-Verfahren, bei dem der Tintenausstoß nur dort erfolgt, wo ein farbiger Punkt gesetzt werden soll. Bei dem

letztenannten Verfahren wird entweder über einen piezoelektrischen Kristall oder eine beheizte Kanüle (Bubble-Jet-Verfahren) Druck auf das Tintensystem ausgeübt und so die Tintentropfen herausgeschleudert. Solche Verfahrensweisen sind in Text. Chem. Color, Band 19 (8), Seiten 23 bis 29, 1987, und Band 21 (6), Seiten 27 bis 32, 1989, beschrieben.

5

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Bedrucken textiler Substrate eingesetzten Ink-Jet-Tinten enthalten üblicherweise neben Dispergiermitteln Wasser oder ein Wasser/Lösungsmittel-Gemisch sowie in Wasser oder in dem Wasser/Lösungsmittel-Gemisch vorzugsweise schwer lösliche, feinteilige organische oder anorganische Farbmittel, das sind beispielsweise nach der Definition in DIN 55944 Pigmente. Statt  
10 Pigmenten lassen sich auch Dispersionsfarbstoffe einsetzen. Die Tinten können aber auch als gelöste Farbstoffe Direkt-, Säure-, Reaktiv- und Küpenfarbstoffe enthalten. Die genannten löslichen Farbstoffe können als Schönungsmittel in Pigmentzubereitungen enthalten sein, wobei im Farbton dem Pigment ähnliche lösliche Farbstoffe, insbesondere  
15 Direkt-, Säure- oder Reaktivfarbstoffe, eingesetzt werden.

Die Erfindung wird durch das nachstehende Beispiel näher erläutert.

### Beispiel

20

#### A Herstellung einer Vorbehandlungsflotte

Komponente A: Assoziativverdicker, Umsetzungsprodukt von HDI mit ethoxyliertem Fettalkohol mit einem Molgewicht von ca. 10 000 g/mol, wobei der ethoxylierte Fettalkohol in einem Überschuss von 50 %, bezogen auf Isocyanatgruppen, eingesetzt wurde;

Komponente B: Diallyldimethylammoniumchlorid-Homopolymer als polykationische Verbindung;

30

Zur Herstellung von 1 kg Flotte werden 889,8 g vollentsalztes Wasser mit 10 g Komponente A gerührt, bis sich alles gelöst hat. Anschließend werden unter Rühren 100 g der Komponente B und 0,2 g handelsüblicher Entschäumer (Entschäumer TC der BASF AG) zugegeben und homogenisiert.

35

#### B Vorbehandlung eines Textilgewebes

Folgende Stoffe wurden durch Aufklotzen der Vorbehandlungsflotte vorbehandelt:

- (1) Baumwolle 283
- (2) Polyester-Fahnenstoff
- 5 (3) Baumwoll/Polyester-Mischgewebe 50/50

Die Flotte wird in den Foulard eingefüllt. Der Stoff wird durch die Flotte im Foulard geführt und sofort zwischen 2 Walzen abgequetscht.

10 Anschließend wird der Stoff bei 80°C getrocknet.

C Bedrucken des vorbehandelten Stoffes mit einem Muster

15 a) Das Baumwollgewebe (1) und das Baumwoll/Polyester-Mischgewebe (3) werden mit einer Pigmenttinte (Helizarin® -Tinte) auf einem Drucker der Marke Mimaki TX 1600 S bedruckt.

b) Das Polyestergewebe (2) wird mit einer Dispersionsfarbstofftinte (Bafixan® -Tinte) auf einem Drucker der Marke Epson 3000 bedruckt.

20

Der Farbauftrag beträgt 100 bis 400%.

Im Falle des bedruckte Polyestergewebes (2) wird anschließend ca. 90 s mit Heißluft fixiert.

D Reduktive Reinigung der Drucke

Anschließend werden die Drucke reduktiv gereinigt, indem sie

- (i) zunächst in kaltem, dann in warmem Wasser gespült werden,
- 30 (ii) anschließend 10-12 min bei 80°C in einer Mischung aus 2g/L konzentrierter Hydrosulfit-Lösung, 2mL/L 50 gew.-%ige Natronlauge, 1mL/L Kieralon DB, 2mL/L Trilon TA den Stoff behandeln werden,
- (iii) anschließend 2-3min kalt gespült werden,
- 35 (iv) der Stoff in einer Lösung aus 1mL/L Eisessig neutralisiert wird,
- (v) nochmals kalt gespült wird.

## E Quantitative Untersuchungen mittels Farbmatrik

Die quantitativen Untersuchungen wurde mittels Farbmatrik durchgeführt. Zur Messung wurde ein X-Rite CA22 Spectrophotometer eingesetzt, als Auswerteprogramm wurde X-Rite Color Master verwendet.

Bei den Versuchen wurde die nicht vorbehandelte Ware jeweils als Standard für die Farbmatrikmessungen verwendet. Ein höherer Wert bei der Farbstärke und im Chroma (gemäß M. Richter, Einführung in die Farbmatrik, DeGruyter, Berlin 1981) für das erfindungsgemäß vorbehandelte Textil zeigt also die Verbesserung des Druckergebnisses an.

I. Helizarin® auf Baumwolle 283, Stoffgewicht = 119,7g/m<sup>2</sup>, Baumwoll-Popeline, Stapellänge 25 – 30 mm, Entschlichtungsgrad nach Tegewa 9, Durchschnittspolymerisationsgrad >1800; Standard: unbehandeltes Gewebe. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst

Tabelle 1

Farbe	Farbstärke unbehandelt	Farbstärke vorbehandelt	Δ Chroma
cyan	100	150,84	5,71
magenta	100	124,97	1,55
yellow	100	132,89	4,49
schwarz	100	220,2	-0,15

II. Helizarin® auf Baumwoll/Polyester-Mischgewebe (50% Baumwolle), Stoffgewicht = 114,7g/m<sup>2</sup>. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Farbe	Farbstärke unbehandelt	Farbstärke vorbehandelt	ΔChroma
cyan	100	197,38	4,81
magenta	100	119,64	1,10



yellow	100	147,48	6,58
schwarz	100	219,14	0,92

III. Bafixan® auf Polyester-Fahnenstoff, Stoffgewicht = 104,7g/m<sup>2</sup>. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

5 Tabelle 3

Farbe	Farbstärke unbehandelt	Farbstärke vorbehandelt	$\Delta$ Chroma
cyan	100	212,51	0,60
magenta	100	130,65	1,01
yellow	100	187,92	9,16
schwarz	100	115,40	-0,92

Qualitativer Vergleich:

- 10 Durch die Vorbehandlung des Stoffes hat sich der Tintenstand verbessert, damit erhält man eine bessere Auflösung. Der Griff des Textils wird durch die Vorbehandlung nicht beeinträchtigt.

BASF Aktiengesellschaft

26. September 2002

B02/0590 IB/XS/vo

**Patentansprüche**

5

1. Wässrige Vorbehandlungsflotte zur Vorbereitung von textilen Substraten für den Ink-Jet-Druck enthaltend

10

- (A) eine oder mehrere polykationische Verbindung,  
(B) eine oder mehrere Verdicker,  
(C) gegebenenfalls übliche Additive,  
(D) Wasser.

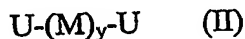
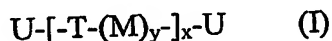
15

2. Wässrige Vorbehandlungsflotte nach Anspruch 1, enthaltend als polykationische Verbindungen (A) Polymere oder Copolymere von Diallyldialkylammonium-Monomeren.

20

3. Wässrige Vorbehandlungsflotte nach Anspruch 2, enthaltend als polykationische Verbindungen (A) Diallyldimethylammoniumchlorid-Homopolymer.

4. Wässrige Vorbehandlungsflotte nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend als Verdicker (B) Assoziativverdicker der allgemeinen Formel (I) und/oder (II)



30

worin bedeuten:

(M)<sub>y</sub> eine von Polyalkylenether abgeleitete Einheit, wobei M eine einzelne Alkylenether-Einheit bedeutet und y von 1 bis 100 000 sein kann,

T, gleich oder verschieden, eine von einem Diisocyanat abgeleitete Einheit,

35

x eine Zahl von im Mittel 1 bis 500,

U, gleich oder verschieden, eine von aliphatischen oder aromatischen Alkoholen, alkoxylierten Alkoholen, Thiolen, Aminen oder Carbonsäuren abgeleitete Einheit mit mindestens 4 C-Atomen.

- 5 5. Wässrige Vorbehandlungsflotte nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erhältlich sind aus

- 10 (i) Polyetherdiolen,  
(ii) Diisocyanaten und  
(iii) Verbindungen der allgemeinen Formel  $R-OH$ ,  $R-SH$ ,  $R-NH_2$ ,  $RR'NH$  oder  $R-COOH$ , wobei R ein hydrophober aliphatischer oder aromatischer Rest mit mindestens 4 C-Atomen ist und  $R-OH$  auch alkoxyliert sein kann, sowie weiteren zur Ausbildung einer Urethan-, Thiourethan- oder Harnstoffbindung befähigten Derivaten dieser Verbindungen,

15 die Verbindungen der Formel (II) erhältlich sind aus

- 20 (i) Polyetherdiolen mit  
(iv) Verbindungen der allgemeinen Formel  $R-OH$  oder  $R-COOH$ , wobei R ein hydrophober aliphatischer oder aromatischer Rest mit mindestens 4 C-Atomen ist und  $R-OH$  auch alkoxyliert sein kann, sowie weiteren zur Ausbildung einer Ether- oder Esterbindung befähigten Derivaten dieser Verbindungen, und

die Verbindungen der Formel (III) aus den Verbindungen (ii) und (iii) erhältlich sind.

- 30 6. Wässrige Vorbehandlungsflotte nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyetherdiole (ii) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Polytetrahydrofuran und Copolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder Butylenoxid und Terpolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid und Butylenoxid.

7. Wässrige Vorbehandlungsflotte nach einem der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend

- 35 (a) 0,1 bis 50 Gew.-% polykationische Verbindungen (A),  
(b) 0,1 bis 50 Gew.-% Verdicker (B),  
(c) 0 bis 30 Gew.-% übliche Additive (C), und

(d) Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%.

8. Vorbehandlungsmittel, enthaltend die Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C), wie in den Ansprüchen 1 bis 6 definiert.

5

9. Verfahren zur Vorbereitung eines textilen Substrats für den Ink-Jet-Druck, umfassend die Auftragung der wässrigen Vorbehandlungsflotte nach einem der Ansprüche 1 bis 7 auf das textile Substrat und die anschließende Trocknung des imprägnierten textilen Substrats.

10

10. Verfahren zum Bedrucken eines textilen Substrats nach dem Ink-Jet-Verfahren, umfassend die Auftragung der wässrigen Vorbehandlungsflotte nach einem der Ansprüche 1 bis 7, die Trocknung des imprägnierten textilen Substrats und das Bedrucken des imprägnierten textilen Substrats nach dem Ink-Jet-Verfahren.

15

11. Das nach dem Verfahren gemäß Anspruch 10 erhältliche bedruckte textile Substrat.

BASF Aktiengesellschaft

26. September 2002

B02/0590 IB/XS/vo

5

### Zusammenfassung

Wässrige Vorbehandlungsflotte zur Vorbereitung von textilen Substraten für den Ink-Jet-Druck enthaltend

- 10 (A) eine oder mehrere polykationische Verbindung,  
(B) eine oder mehrere Verdicker,  
(C) gegebenenfalls übliche Additive,  
(D) Wasser.

- 15 Bevorzugte polykationische Verbindungen (A) sind Polymere oder Copolymere von Diallyldialkylammonium-Monomeren.

Bevorzugte Verdicker sind erhältlich sind aus

- (i) Polyetherdiolen,  
20 (ii) Diisocyanaten und  
(iii) Verbindungen der allgemeinen Formel R-OH, R-SH, R-NH<sub>2</sub>, RR'NH oder R-COOH, wobei R ein hydrophober aliphatischer oder aromatischer Rest mit mindestens 4 C-Atomen ist und R-OH auch alkoxyliert sein kann, sowie weiteren zur Ausbildung einer Urethan-, Thiourethan- oder Harnstoffbindung befähigten Derivaten dieser Verbindungen,

oder aus

- (i) Polyetherdiolen mit  
(iv) Verbindungen der allgemeinen Formel R-OH oder R-COOH, wobei R ein  
30 hydrophober aliphatischer oder aromatischer Rest mit mindestens 4 C-Atomen ist und R-OH auch alkoxyliert sein kann, sowie weiteren zur Ausbildung einer Ether- oder Esterbindung befähigten Derivaten dieser Verbindungen, und

oder aus den Verbindungen (ii) und (iii).